

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月15日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-038780

出 願 人

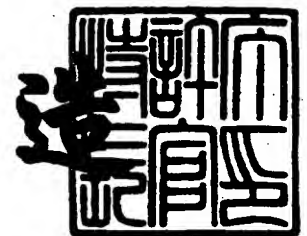
Applicant(s):

花王株式会社

2001年11月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3098876

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00431302

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A61K 7/13

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

【氏名】 大鹿 正人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

【氏名】 伊藤 隆司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

【氏名】 西澤 栄一

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 溝奥 隆司

【特許出願人】

【識別番号】 000000918

【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068700

【弁理士】

【氏名又は名称】 有賀 三幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100077562

【弁理士】

【氏名又は名称】 高野 登志雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100096736

【弁理士】

【氏名又は名称】 中嶋 俊夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100089048

【弁理士】

【氏名又は名称】 浅野 康隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101317

【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 ひろみ

【選任した代理人】

【識別番号】 100117156

【弁理士】

【氏名又は名称】 村田 正樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100111028

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 博人

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011752

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 染毛剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次の成分(A)及び(B)

(A) 酸性染料

(B) 5又は6員環のラクトン骨格を有する化合物

を含有し、pHが2～6、10倍に希釈した水溶液の緩衝能が0.004グラム当量/L以上0.2グラム当量/L未満である染毛剤組成物。

【請求項 2】 更に、次の成分(C)

(C) ベンジルオキシエタノール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノール、フェノキシイソプロパノール、ベンジルグリセロール、N-ベンジルホルムアミド、シンナミルアルコール、フェネチルアルコール、p-アニシルアルコール、1-プロパノール、1-ブタノール、p-メチルベンジルアルコール、メチルカルビトール、エチルカルビトール及びプロピルカルビトールから選ばれる1種以上の有機溶剤

を含有する請求項 1 記載の染毛剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、頭皮や皮膚への着色を生じることなく、毛髪への染色性に優れ、しかもシャンプーに対する堅牢性が良好な染毛剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

浸透溶剤としてベンジルアルコールに代表される種々の有機溶剤を含有する酸性染毛剤（特開昭61-210023号公報、特開平7-101841号公報等）は、毛髪への浸透性は良好であるが、染色する際に同時に頭皮や肌を着色してしまうなどの問題点があった。

【0003】

そこで、水溶性高分子等により組成物を増粘させ、たれ落ちを防止することで

皮膚への着色を低減していたが、本質的な改善はできなかった（特開平10-87450号公報、特開平9-255540号公報、特開平8-245348号公報等）。また、芳香族アルコール類縁化合物、低級アルキレンカーボネート等により、皮膚着色性を低減したもの（特開平10-53970号公報、特公昭48-23911号公報）も、効果は十分ではなかった。

【 0 0 0 4 】

ここにおいて、本出願人は、浸透溶剤として低級アルキレンカーボネートを配合し、かつ組成物の緩衝能を特定範囲に調整することにより、皮膚への着色を抑えつつ、毛髪への染色性に優れ、しかもシャンプー堅牢性が良好な酸性染毛剤を開発した（特開2000-186018号公報）。

【 0 0 0 5 】

しかし、低級アルキレンカーボネートは、酸性領域で加水分解して二酸化炭素を発生するため、酸性染毛剤を入れた容器が密閉系であると、容器の膨らみや塗布時の液漏れにつながるという問題があり、そのため容器にガス抜き等の工夫が必要であった。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、皮膚への着色性が低く、毛髪への染色性に優れるとともに、酸性領域でも加水分解による気体の発生のない染毛剤組成物を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、浸透溶剤として5又は6員環のラクトン化合物を配合し、かつ組成物の緩衝能を特定範囲に調整すれば、皮膚への着色性が低く、毛髪への染色性に優れ、シャンプー堅牢性が良好で、しかも酸性領域でも加水分解による気体の発生がない酸性染毛剤が得られることを見出した。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、次の成分(A)及び(B)

(A) 酸性染料

(B)・5 又は 6 員環のラクトン骨格を有する化合物

を含有し、pH が 2 ～ 6、10 倍に希釈した水溶液の緩衝能が 0.004 グラム当量／L 以上 0.2 グラム当量／L 未満である染毛剤組成物を提供するものである。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる成分(A)の酸性染料としては、水溶性酸性染料であれば特に制限されず、例えば赤色 2 号 (C.I.16185)、赤色 3 号 (C.I.45430)、赤色 10 2 号 (C.I.16255)、赤色 104 号の(1) (C.I.45410)、赤色 105 号の(1) (C.I.45440)、赤色 106 号 (C.I.45100)、黄色 4 号 (C.I.19140)、黄色 5 号 (C.I.15985)、緑色 3 号 (C.I.42053)、青色 1 号 (C.I.42090)、青色 2 号 (C.I.73015)、赤色 201 号 (C.I.15850)、赤色 227 号 (C.I.17200)、赤色 230 号の(1) (C.I.45380)、赤色 231 号 (C.I.45410)、赤色 232 号 (C.I.45440)、だいたい色 205 号 (C.I.15510)、だいたい色 207 号 (C.I.45425)、黄色 202 号の(1) (C.I.45350)、黄色 203 号 (C.I.47005)、緑色 201 号 (C.I.61570)、緑色 204 号 (C.I.59040)、緑色 205 号 (C.I.42095)、青色 202 号 (C.I.42052)、青色 205 号 (C.I.42090)、かっ色 201 号 (C.I.20170)、赤色 401 号 (C.I.45190)、赤色 502 号 (C.I.16155)、赤色 503 号 (C.I.16150)、赤色 504 号 (C.I.14700)、赤色 506 号 (C.I.15620)、だいたい色 402 号 (C.I.14600)、黄色 402 号 (C.I.18950)、黄色 403 号の(1) (C.I.10316)、黄色 406 号 (C.I.13065)、黄色 407 号 (C.I.18820)、緑色 401 号 (C.I.10020)、緑色 402 号 (C.I.42085)、紫色 401 号 (C.I.60730)、黒色 401 号 (C.I.20470)、アシッドブラック 52 (C.I.15711)、アシッドブルー 1 (C.I.42045)、アシッドブルー 3 (C.I.42051)、アシッドブルー 62 (C.I.62045)、アシッドブラウン 13 (C.I.10410)、アシッドグリーン 50 (C.I.44090)、アシッドオレンジ 3 (C.I.10385)、アシッドオレンジ 6 (C.I.14270)、アシッドレッド 14 (C.I.14720)、アシッドレッド 35 (C.I.18065)、アシッドレッド 73 (C.I.27290)、アシッドレッド 184 (C.I.15685)、ブリリアントブラック 1 (C.I.28440) 等が挙げられる。

【 0 0 1 0 】

これらの酸性染料は、1 種以上を用いることができ、特に黒 401 号を含むのが

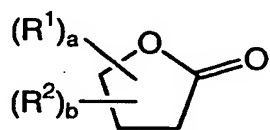
好ましい。成分(A)の含有量は、十分な染色効果と手肌の汚れの少なさの点から、全組成中に0.2～5重量%が好ましく、更には0.2～4重量%、特に0.2～3重量%が好ましい。

【0011】

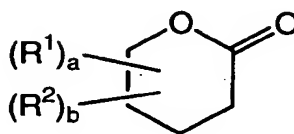
本発明に用いられる成分(B)のラクトン化合物としては、次の一般式(1)又は(2)で表されるものが好ましい。

【0012】

【化1】



(1)



(2)

【0013】

〔式中、 R^1 及び R^2 は相異なる置換基を示し、 a 及び b は0又は1を示す。〕

【0014】

一般式(1)及び(2)における R^1 及び R^2 としては、直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基、カルボキシ基、フェニル基、スルホアルキル基、リン酸アルキル基、カルボキシアルキル基等が好ましく、なかでも γ -ラクトンの場合には γ 位、 δ -ラクトンの場合には δ 位（すなわちヘテロ酸素原子の隣接メチレン）に置換した、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等が好ましい。また、ラクトン化合物(1)及び(2)の水溶性を増大させたい場合には、 R^1 又は R^2 としてスルホン酸基、リン酸基、カルボキシ基等の酸性基やこれらが置換したアルキル基を有するのが好ましい。ラクトン(1)及び(2)の具体例としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトン、 δ -ヘプタノラクトン等が挙げられ、なかでも、毛髪染色性とラクトンの安定性の点から、 γ -ラクトン、特に γ -ブチロラクトン、 γ

-カプロラクトンが好ましい。

【0015】

成分(B)は、1種以上を用いることができ、その含有量は、毛髪染色性と皮膚への着色防止性の点から、全組成中に0.5～50重量%が好ましく、更には5～50重量%、特に10～35重量%が好ましい。

【0016】

本発明の染毛剤組成物は、酸成分による毛髪、頭皮及び手肌の荒れの防止、酸性染料の浸透促進効果の点から、pH2～6であることが必要であり、好ましくはpH2～5、更に好ましくはpH2.5～4である。

【0017】

また、本発明の染毛剤組成物は、十分な染毛効果及び皮膚への着色のし難さの点から、10倍に希釈した水溶液の緩衝能が、0.004グラム当量/L以上0.2グラム当量/L未満であることが必要であり、好ましくは0.01グラム当量/L以上0.2グラム当量/L未満、更に好ましくは0.015グラム当量/L以上0.2グラム当量/L未満である。ここで、本発明における緩衝能とは、25℃における水溶液のpHを初期の値から1上昇させるのに要する塩基の濃度を尺度として次式により求められる値をいう。

【0018】

$$\text{緩衝能} = |dC_B / dpH|$$

〔式中、 C_B は塩基のイオン濃度（グラム当量/L）を示す。〕

【0019】

このような緩衝能は染毛剤組成物にpH緩衝剤等を添加することによって付与することができる。pH緩衝剤としては、pH2.0～6.0の範囲で緩衝作用を有する有機酸又は無機酸及びその塩を用いることができる。有機酸としては、例えばクエン酸、グリコール酸、コハク酸、酒石酸、乳酸、フマル酸、リンゴ酸、レブリン酸、酪酸、吉草酸、シュウ酸、マレイン酸、マンデル酸等を挙げることができ、無機酸としては、例えばリン酸、硫酸、硝酸等を挙げることができる。また、これらの酸の塩としては、例えばナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；アンモニウム塩；トリエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩などを挙げる

ことができる。pH緩衝剤の配合量は、特に規定されるものではなく、緩衝能を与える化合物の種類によって異なる。例えば、主に緩衝能を与える化合物として、クエン酸ナトリウムを用いた場合は、約1重量%以上の濃度で配合される。

【0020】

本発明の染毛剤組成物においては、成分(B)を配合することにより、従来一般に浸透促進剤として用いられているベンジルアルコール等と同等以上に酸性染料の毛髪への浸透速度及び浸透量を高めることができる。そして、ベンジルアルコール等を用いた染毛剤組成物が皮膚に接触した場合、通常の洗浄では容易に除去できないほど強く着色してしまうが、浸透促進剤として成分(B)を使用し、かつ緩衝能を前記範囲に調整した本発明染毛剤組成物では高い毛髪染色性を示すにもかかわらず、健常な皮膚に対しては染毛剤組成物を長時間接触させた場合でもほとんど着色しない。また、肌荒れ等により皮膚のバリア能が低下した場合や、個体差により着色が起こった場合にも石鹸、シャンプー等による洗浄などで容易に除去することができる。更に、浸透促進剤として低級アルキレンカーボネートを使用した場合のような、酸性領域での加水分解による気体発生の問題もない。

【0021】

また、本発明の染毛剤組成物には、更に染色性を向上させる目的で、成分(C)としてベンジルオキシエタノール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノール、フェノキシイソプロパノール、ベンジルグリセロール、N-ベンジルホルムアミド、シンナミルアルコール、フェネチルアルコール、p-アニシルアルコール、p-メチルベンジルアルコール、メチルカルビトール、エチルカルビトール及びプロピルカルビトールから選ばれる1種以上の有機溶剤を含有させることができる。これらのうち、芳香族アルコール類縁体が好ましく、特に、ベンジルオキシエタノール、ベンジルアルコールが好ましい。これら成分(C)の含有量は、毛髪に対する染色性向上効果及び皮膚に対する着色防止効果の点から、全組成中に0~10重量%、更に0.01~10重量%、特に0.1~5重量%が好ましい。

【0022】

本発明の染毛剤組成物には、使用時のたれ落ち防止、頭皮などへの汚着防止の目的で、成分(D)として水溶性高分子を含有させることができる。水溶性高分子

としては、例えばアラビアガム、カラギーナン、カラヤガム、トラガカントガム、キャロブガム、クインスシード（マルメロ）、カゼイン、デキストリン、ゼラチン、ペクチン酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルメチルエーテル（PVM）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリアクリル酸ナトリウム、ローカストビーンガム、グアーガム、タマリントガム、ジアルキルジメチルアンモニウム硫酸セルロース、キサンタンガム、変性キサンタンガム、ウェランガム、ラボールガム、ジェランガム、カルボキシビニルポリマー、アクリル酸／メタクリル酸エステル共重合体、メチルビニルエーテル／無水マレイン酸共重合体の1,9-デカジエンによる部分架橋物、ポリエチレングリコール、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ベントナイト等が挙げられる。これらのうち、特にヒドロキシエチルセルロース、キサンタンガム、変性キサンタンガムが好ましい。これらの水溶性高分子は1種以上を用いることができ、その含有量は、全組成中に0.1～10重量%、特に0.5～5重量%が好ましい。

【0023】

また、本発明の染毛剤組成物には、成分(B)及び(D)の溶解性を高める目的で、低級アルコール又はポリオールを含有させることができる。具体的には、炭素数2～4のもの、例えばエタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。これらの低級アルコール又はポリオールは1種以上を用いることができ、その含有量は、全組成中に0.1～30重量%、特に0.1～20重量%が好ましい。

【0024】

更に、本発明の染毛剤組成物には、前記成分のほか、通常の化粧品等に使用し得る成分、例えば界面活性剤、カチオン性重合体、油性成分、シリコン誘導体、香料、防腐剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、殺菌剤、噴射剤等を、目的に応じて適宜配合することができ、通常の方法に従って製造することができる。

【0025】

本発明の染毛剤組成物を使用するには、例えば、くしやブラシに適量を取り、頭髮に塗布し、塗布後 1 ～ 30 分間程度放置してから洗い流せばよい。

【 0 0 2 6 】

【実施例】

実施例において、組成物の「緩衝能」は次のようにして測定した。すなわち、組成物 10 g をとり、水を加えて 100 mL とし、この時の pH を測定し、次いでこれに 1 N 水酸化ナトリウム水溶液を加えて、pH が 1 上昇するのに要する 1 N 水酸化ナトリウム水溶液の量 (x mL) を測定し、「緩衝能 = $x \times 10 / 1000$ グラム当量 / L」によって算出した。

【 0 0 2 7 】

実施例 1

表 1 に示す配合組成の酸性染毛剤を製造し、各種試験を行った。

(1) 山羊毛への染色性及びシャンプー堅牢性の評価方法

染毛剤組成物 1 g を白い山羊毛 (1 g) のトレスに均一に塗布した後、30℃で 15 分間放置した。その後水洗し、シャンプーで 2 回洗浄し、リンス処理を 1 回行った後、乾燥させた。このトレスについて、20 名の評価者により山羊毛への染色性を評価し、以下の基準で判定した。

更に、このトレスについてシャンプー、リンス処理を合計 20 回施し、乾燥させた。このトレスについて、20 名の評価者によりシャンプー堅牢性を評価し、同じく以下の基準で判定した。この結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 8 】

判定基準：

◎：山羊毛への染色性、シャンプー堅牢性が良いと評価した者が 80% 以上。

○：山羊毛への染色性、シャンプー堅牢性が良いと評価した者が 50 ～ 80% 未満

△：山羊毛への染色性、シャンプー堅牢性が良いと評価した者が 20 ～ 50% 未満

×：山羊毛への染色性、シャンプー堅牢性が良いと評価した者が 20% 未満。

【 0 0 2 9 】

(2) 皮膚への染色のし難さ及び洗浄性

ヒト前腕部 10cm^2 あたり 1 g の染毛剤組成物を均一に塗布した後、 30°C で15分間放置した。その後水洗し、表面に付着した染毛剤組成物を十分に除去した後、乾燥させた。この前腕部について、20名の評価者により皮膚への染色のし難さを評価し、以下の基準で判定した。

更に、この前腕部を石鹼により往復50回こすり洗いした後、乾燥させた。この前腕部について、20名の評価者により洗浄性を評価し、同じく以下の基準で判定した。この結果を表1に示す。

【0030】

判定基準：

- ◎：皮膚への染色が全く気にならないと評価した者が80%以上。
- ：皮膚への染色が全く気にならないと評価した者が50～80%未満。
- △：皮膚への染色が全く気にならないと評価した者が20～50%未満。
- ×：皮膚への染色が全く気にならないと評価した者が20%未満。

【0031】

(3) 経時での気体発生の有無

100mLのポリプロピレン容器に染毛剤組成物90 g を封入し、 50°C 、30日間保存し、室温に放置した後、容器のふくらみより容器内の気体発生の有無を評価した。この結果を表1に示す。

【0032】

【表 1】

	本発明品				比較品			
	1	2	3	4	1	2	3	4
黒色401号	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
紫色401号	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
だいたい色205号	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ベンジルオキシエタノール				3	5			
ベンジルアルコール						5		
エチレンカーボネート							15	
プロピレンカーボネート								15
γ -ブチロラクトン	30							
γ -カプロラクトン		10		5				
δ -バレロラクトン			4					
エタノール	5	5	5	5	5	5	5	5
クエン酸	4	4	4	4	4	4	4	4
苛性ソーダ	pH3.0に調整							
ヒドロキシエチルセルロース	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
精製水	バランス							
緩衝能（グラム当量/L）	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
山羊毛への染色性	◎	◎	○	◎	○	○	○	○
シャンプー堅牢性	○	○	○	◎	○	○	○	○
皮膚への染色し難さ	◎	◎	◎	◎	×	×	○	○
皮膚の洗浄性	◎	◎	◎	○	×	×	○	○
経時での気体発生の有無	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り

【0033】

実施例 2

表 2 に示した配合組成の酸性染毛剤を調製し、実施例 1 (1) と同様にして、山羊毛への染色性及びシャンプー堅牢性の評価を行った。この結果を表 2 に示す。

【0034】

【表 2】

	本発明品			比較品
	5	6	7	5
黒色401号	0.1	0.1	0.1	0.1
紫色401号	0.05	0.05	0.05	0.05
だいたい色205号	0.1	0.1	0.1	0.1
γ -カプロラクトン	10	10	10	10
エタノール	2	2	2	2
乳酸	1.8	2.7	4.5	0.77
苛性ソーダ	pH3.0に調整			
キサンタンガム	1	1	1	1
香料	0.1	0.1	0.1	0.1
精製水	バランス			
緩衝能 (グラム当量/L)	0.006	0.012	0.031	0.003
山羊毛への染色性	○	◎	◎	△
シャンプー堅牢性	○	○	◎	△

【 0 0 3 5 】

実施例 3

表 3 に示した配合組成の酸性染毛剤を調製し、実施例 1 (1) (2) と同様にして山羊毛への染色性及び前腕部皮膚への染色のし難さを評価した。この結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 6 】

【表 3】

	本発明品	比較品	
	8	6	7
黒色401号	0.4	0.4	0.4
ベンジルアルコール		5	
炭酸プロピレン			20
γ-カプロラクトン	10		
エタノール	2	15	5
乳酸	5	5	5
苛性ソーダ	pH3.0に調整		pH4.0に調整
キサンタンガム	1	1	2
香料	0.1	0.1	0.1
精製水	バランス		
緩衝能（グラム当量／L）	0.041	0.037	0.039
山羊毛への染色性	◎	○	○
皮膚への染色し難さ	◎	×	○

【0037】

【発明の効果】

本発明染毛剤組成物は、皮膚への着色を生じることなく、毛髪の染色性に優れ、シャンプーに対する堅牢性が良好であり、しかも酸性領域での加水分解による気体の発生のないものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 頭皮や皮膚への着色を生じることなく、毛髪への染色性に優れ、しかも酸性領域での加水分解による気体の発生のない染毛剤組成物の提供。

【解決手段】 次の成分(A)及び(B)

(A) 酸性染料

(B) 5又は6員環のラクトン骨格を有する化合物

を含有し、pHが2～6、10倍に希釈した水溶液の緩衝能が0.004グラム当量/L以上0.2グラム当量/L未満である染毛剤組成物。

【選択図】 なし

特2001-038780

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-038780
受付番号	50100211739
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成13年 2月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 2月15日

次頁無

特2001-038780

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0000000918]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名	花王株式会社